

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/386	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/34080 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Oktober 1996 (31.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01616 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. April 1996 (18.04.96) (30) Prioritätsdaten: 195 15 072.4 28. April 1995 (28.04.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkrath (DE). WEISS, Albrecht [DE/DE]; Forellenweg 37, D-40764 Langenfeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: CELLULASE-CONTAINING WASHING AGENTS (54) Bezeichnung: CELLULASEHALTIGES WASCHMITTEL (57) Abstract <p>In washing agents containing tensides and cellulase, the properties of the cellulase which are relevant to the application were to be improved. This was essentially achieved in that use was made of a cellulase mixture in which the first component, with a CMCase activity of 1 U per litre and a protein concentration of at most 3 mg per litre, gives an increase in remission of at least 5 units in the secondary washing test and the second component, with a CMCase activity of 20 U per litre gives an increase in absorption in the cellulose decomposition test of at least 0.075.</p> (57) Zusammenfassung <p>Bei Waschmitteln, die Tensid und Cellulase enthalten, sollten die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Cellulase verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, daß man eine Cellulase-Mischung einsetzte, in der die erste Komponente der Cellulase-Mischung bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten ergibt, und die zweite Komponente der Cellulase-Mischung bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbauteil von mindestens 0,075 ergibt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Cellulasehaltiges Waschmittel"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel, das eine Kombination mindestens zweier Cellulasen enthält, ein Waschverfahren unter Einsatz der Cellulase-Kombination und die Verwendung der Cellulase-Kombination zur Herstellung von Waschmitteln.

Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen und Cellulasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Während Proteasen und Lipasen primär zur Entfernung von Protein- beziehungsweise Fettansammlungen eingesetzt werden, ist die Aufgabe von Cellulasen im Waschprozeß differenzierter zu sehen.

Wegen ihrer Fähigkeit, Cellulose abzubauen, sind Cellulasen seit längerem als Avivagewirkstoffe für Baumwollgewebe, zum Beispiel aus der deutschen Patentschrift DE 21 48 278 oder der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 17 250, bekannt. Zum diesbezüglichen Wirkmechanismus nimmt man an, daß wäscheweichmachende Cellulasen bevorzugt mikrofaserige Cellulose, sogenannte Fibrillen, hydrolytisch angreifen und entfernen, die aus der Oberfläche der Baumwollfaser hervorstehen und das freie Gleiten der Baumwollfasern übereinander behindern. Ein Nebeneffekt dieses Abbaus von Fibrillen ist die Vertiefung des optischen Farbeindrucks, die zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 220 016 beschriebene sogenannte Farbauffrischung, die sich bei der Behandlung gefärbter Baumwolltextilien mit Cellulasen dann ergibt, wenn die aus Faserschädigungen herrührenden, aus dem Faserinneren stammenden ungefärbten Fibrillen entfernt werden.

Andererseits sind auch Cellulasen bekannt, die dadurch auffallen, daß sie, wie zum Beispiel in der deutschen Offenlegungsschrift DE 32 07 828 beschrieben, einen Reinigungseffekt dahingehend aufweisen, daß sie in der Lage sind, anorganischen Feststoffschmutz vom zu reinigenden Textil zu entfernen.

Um zu beiden im Waschprozeß wünschenswerten Effekten der Cellulasen zu gelangen, ist bereits mehrfach vorgeschlagen worden, Mischungen aus Cellulasen einzusetzen. Beispielhaft wird in diesem Zusammenhang auf die internationale Patentanmeldung WO 95/02675 verwiesen. Diese Schrift beschäftigt sich mit Waschmitteln mit zwei Cellulase-Komponenten, wobei die erste Cellulase-Komponente die Fähigkeit zur Entfernung von partikulärem Schmutz hat und die zweite Cellulase-Komponente farbauffrischende Eigenschaften besitzt. Die Auswahl von Cellulasen nach diesen Kriterien läßt jedoch wichtige Fragen der Waschpraxis unbeantwortet.

Zu den Problemanschmutzungen, die mit herkömmlichen Waschmitteln nur unzureichend entfernt werden können, sind Zellstoff- und Papieranschmutzungen zu rechnen. Diese entstehen üblicherweise erst während des Waschprozesses, wenn Papiere wie zum Beispiel Geldscheine oder Zellstofftaschentücher zufällig, beispielsweise in Taschen, in den zu reinigenden Wäschstücken verbleiben und mitgewaschen werden. Die Probleme beruhen auf der Bildung großer, optisch erkennbarer Flocken, die auf dem Waschgut haften bleiben und nicht ausgespült werden.

Die Eigenschaft, Schmutz vom zu reinigenden Textil zu entfernen, wird üblicherweise als Primärwaschvermögen bezeichnet. Neben Inhaltsstoffen mit dieser für den Waschprozeß unverzichtbaren Eigenschaft von zentraler Bedeutung sind in Waschmitteln in der Regel auch Wirkstoffe enthalten, die zum Sekundärwaschvermögen beitragen. Darunter versteht man die Eigenschaft, vom Textil abgelösten Schmutz so in der Waschlauge gelöst oder suspendiert halten zu können, daß er sich nicht auf das gereinigte Textil niederschlägt. Dieser Effekt wird auch als Antiredeposition bezeichnet. Bei Waschmitteln ist es wünschenswert, wenn möglichst viele ihrer Inhaltsstoffe, so auch die eingesetzte Cellulase, durch ihre Antiredepositionswirkung einen Beitrag zum Sekundärwaschvermögen des Mittels leisten.

Die vorliegende Erfindung will hier Abhilfe schaffen durch den Einsatz von Cellulase-Mischungen, wobei die erste Komponente ein ausgeprägtes Sekundärwaschvermögen aufweist und die zweite Komponente zur Hydrolyse von Zellstoff befähigt ist.

Dabei ist unerheblich, ob es sich bei den genannten Komponenten um Reinstoffe im Sinn von chemischen Einzelsubstanzen, das heißt im vorliegenden Fall insbesondere unter Einsatz gentechnischer Verfahren aus einem einzigen Gen produzierten Cellulasen, oder um Enzymgemische handelt, wie sie bei der Mehrzahl der handelsüblichen Cellulasen vorliegen.

Die Erfindung betrifft in ihrem ersten Aspekt Waschmittel, die Tensid und eine Cellulase-Mischung enthalten, deren erste Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter, vorzugsweise 0,0001 mg pro Liter bis 0,6 mg pro Liter, im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten, insbesondere von 5,0 bis 10,0 Einheiten, ergibt, und deren zweite Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter, vorzugsweise bei einer Proteinkonzentration von höchstens 20 mg pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Waschverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in wäßriger, vorzugsweise tensidhaltiger Lösung eine Cellulase-Mischung, deren erste Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter, vorzugsweise 0,0001 mg pro Liter bis 0,6 mg pro Liter, im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten, insbesondere von 5,0 bis 10,0 Einheiten, ergibt, und deren zweite Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter, vorzugsweise bei einer Proteinkonzentration von höchstens 20 mg pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt, auf Textilien einwirken läßt. Möglich ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel in einem derartigen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Testverfahren zum Auffinden von für den Einsatz in Waschmitteln geeigneten Cellulase-Mischungen, wobei man zur Ermittlung der ersten Komponente den Sekundärwaschtest durchführt und eine Cellulase auswählt, die bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter, vorzugsweise 0,0001 mg pro Liter bis 0,6 mg pro Liter, im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten, insbesondere von 5,0 bis 10,0 Einheiten, ergibt, und zur Ermittlung der zweiten Komponente den Zellstoffabbautest durchführt und eine Cellulase auswählt, die bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter, vorzugsweise bei einer Proteinkonzentration von höchstens 20 mg pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt. Die genannten Cellulase-Mischungen werden vorzugsweise zur Herstellung von Waschmitteln verwendet.

Der Proteingehalt der Cellulase-Komponenten kann nach der Bestimmungsmethode der Firma Pierce, veröffentlicht von R.E. Brown et al. in Anal. Biochem. 180 (1989), 136-139, ermittelt werden.

Die Aktivitätsbestimmung der Cellulase-Komponenten (CMCase-Aktivität) beruht auf Modifizierungen des von M.Lever in Anal. Biochem. 47 (1972), 273-279 und Anal. Biochem. 81 (1977), 21-27 beschriebenen Verfahrens. Dazu wird eine 2,5 gewichtsprozentige Lösung von Carboxymethylcellulose (bezogen von der Firma Sigma, C-5678) in 50 mM Glycinpuffer (pH 9,0) eingesetzt. 250 ml dieser Lösung werden 30 Minuten bei 40 °C mit 250 ml einer Lösung, die das zu testende Enzym enthält, inkubiert. Anschließend werden 1,5 ml einer 1 gewichtsprozentigen Lösung von p-Hydroxybenzoesäurehydrazid (PAHBAH) in 0,5 M NaOH, die 1 mM Bismutnitrat und 1 mM Kaliumnatriumtartrat enthält, zugegeben und die Lösung wird

10 Minuten auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlen (2 Minuten 0 °C) wird bei Raumtemperatur die Absorption bei 410 nm (zum Beispiel unter Verwendung eines Photometers Uvikon® 930) gegenüber einem Blindwert bestimmt. Als Blindwert wird eine Lösung herangezogen, die wie die Meßlösung vorbereitet wurde mit dem Unterschied, daß man sowohl die PAHBAH-Lösung als auch die CMC-Lösung in dieser Reihenfolge erst nach der Inkubation des Enzyms zugibt und auf 70 °C erwärmt. Auf diese Weise werden eventuelle Aktivitäten der Cellulase mit Medienbestandteilen auch im Blindwert erfaßt und von der Gesamt-Aktivität der Probe abgezogen, so daß tatsächlich nur die Aktivität gegenüber CMC ermittelt wird. 1 U entspricht der Enzymmenge, die unter diesen Bedingungen 1 mmol Glucose pro Minute erzeugt.

Der Sekundärwaschtest wird unter Verwendung standardisierten Pigmentschmutzes (enthaltend 86 % Kaolin, 8 % Flammruß 101 des Lieferanten Degussa, 4 % Eisenoxid schwarz und 2 % Eisenoxid gelb, Hersteller Henkel Genthin GmbH) und weißem Baumwollgewebe (Hersteller Firma Windelbleiche, Krefeld) durchgeführt. 19 ml einer Schmutzlauge, enthaltend 0,5 Gew.-% des angeführten Pigmentschmutzes und 5 g/l eines bleichmittel- und enzymfreien Waschmittelpulvers, zum Beispiel bestehend aus 12 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 9 Gew.-% 3-bis 5-fach ethoxyliertem Fettalkohol, 2 Gew.-% Seife, 32 Gew.-% Zeolith Na-A, 10 Gew.-% Trinatriumcitrat, 12 Gew.-% Natriumcarbonat, 8 Gew.-% Natriumsulfat, 4 Gew.-% Dicarbonsäuregemisch Sokalan® DCS und 11 Gew.-% Wasser, werden zusammen mit 1 runden (Durchmesser 5 cm) ausgestanzten Stück des genannten Baumwollgewebes, das 1 Mal mit dem genannten Waschmittelpulver bei 40 °C und einer Konzentration von 5 g/l vorgewaschen worden ist, bei pH 8,5 und 40 °C nach Zugabe von 1 ml einer Lösung, die 20 U/Liter an Cellulase enthält, 30 Minuten lang in Kristallisierschalen (Durchmesser 6 cm) unter Schütteln (90 rpm) inkubiert. Anschließend wird das Baumwollstück unter fließendem Wasser ausgespült und gebügelt. Mit Hilfe eines Farbmeßgerätes (Micro color, Hersteller Dr. Lange) wird die Remission (ausgedrückt in % REM) bestimmt und durch Subtraktion des Remissionswertes eines ohne Enzymzusatz entsprechend behandelten Baumwollstücks die Remissionsdifferenz ermittelt. Pro Baumwollstück werden dabei 4 Meßpunkte genommen, zur Erhöhung der Signifikanz der Werte für die Remissionsdifferenz können Doppelbestimmungen durchgeführt werden. Die Zusammensetzung des verwendeten Waschmittels ist dabei nicht besonders kritisch, da diese im wesentlichen die absolute Lage der Remissionswerte beeinflusst und es für den beschriebenen Sekundärwaschtest nicht auf die absolute Remission, sondern auf die Remissionsunterschiede zwischen der Verwendung enzymfreien Waschmittels und cellulasehaltigen Waschmittels ankommt.

- 5 -

Der Zellstoffabbautest wird unter Verwendung von Zellstofftaschentüchern (Marke Tempo®, Hersteller und Vertrieb VP Schickedanz AG, Nürnberg), aus denen Stücke (1-lagig) mit Durchmesser 5 mm herausgestanzt wurden, durchgeführt. 1 derartiges rundes Zellstoffstück wird mit 0,9 ml einer Waschlauge, die 5,56 g/l des im Sekundärwaschtest eingesetzten Waschmittels enthält, bei pH 8,5 und 30 °C nach Zugabe von 0,1 ml einer Lösung, die 200 U/Liter an Cellulase enthält, 4 Stunden lang inkubiert und anschließend zentrifugiert (3 Minuten, 14000 UpM). Im Überstand wird, wie bei der Bestimmung der CMCase-Aktivität beschrieben, mit PAHBAH der reduzierende Zucker bestimmt, wobei als Nullwert der Wert einer Lösung dient, die ohne Cellulasezusatz entsprechend behandelt worden ist. Die Absorptionsdifferenz gilt als Maß für den Abbau des Zellstoffs.

Die oben beschriebenen Testverfahren des Sekundärwaschvermögens und des Zellstoffabbaus haben im Vergleich zu bekannten Tests, zum Beispiel dem in der europäischen Patentschrift EP 350 098 beschriebenen Bewertungsverfahren, die sich im wesentlichen auf die Messung des cellulolytischen Abbaus des nicht-natürlichen Substrates Carboxymethylcellulose beschränken, den großen Vorteil, daß sie die Leistungsbewertung von Cellulasen anhand praxisrelevanter Parameter, das heißt in durch den Endanwender des cellulasehaltigen Waschmittels direkt erfahrbare Weise, ermöglichen. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der hier vorgestellten Testverfahren direkt mit Praxisergebnissen bei der Haushaltswäsche oder der gewerblichen Wäscherei korrelierbar. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Testverfahren zur Auswahl von für den Einsatz in Waschmitteln geeigneten Cellulase-Gemischen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine erste Komponente dahingehend auswählt, daß sie bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und vorzugsweise bei einer Proteinkonzentration von höchstens 0,6 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten ergibt, und eine zweite Komponente dahingehend auswählt, daß sie bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter, vorzugsweise bei einer Proteinkonzentration von 20 mg pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt.

Die Mengenverhältnisse, in denen die nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren ausgewählten Cellulasen gemischt werden, hängen im wesentlichen davon ab, welchen der mit den einzelnen Tests nachgewiesenen Leistungen man im Waschmittel beziehungsweise Waschverfahren in den Vordergrund stellen will. Bevorzugt ist, wenn das Gewichtsverhältnis der genannten ersten Komponente zur genannten zweiten Komponente, jeweils bezogen auf Protein, 1:100 bis 1:10, insbesondere 1:60 bis 1:20 beträgt.

Waschmittel, welche die genannte Cellulase-Mischung enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit den Cellulasen wechselwirken. Überraschenderweise wurde gefunden, daß derartige Cellulase-Mischungen die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe synergistisch beeinflussen und daß umgekehrt die Wirkung der Cellulase-Mischung durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe synergistisch verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei nichtionischen Tensiden, bei zusätzlichen enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierter Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, und bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, allerdings nicht oder nur wenig ausgeprägt bei Alkylbenzolsulfonaten, auf, weshalb der Einsatz dergenannter Inhaltsstoffe zusammen mit den Cellulase-Mischungen bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxyierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkyl-oxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt

werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxyate, insbesondere die Ethoxyate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^1$, in der R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^1 der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettaalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^1 =Dodecyl und R^1 =Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche die Cellulase-Mischung enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Solche Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

In einer weiteren Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, Vinyl-ester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acry-

lat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt, in welchen die Cellulase-Mischung enthalten ist.

Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und

bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1}·yH₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅·yH₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis

35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein, fehlt jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere weitere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, sogenannte Soil-release-Wirkstoffe, beispielsweise Polymere auf Basis Terephthalsäure, Polyglykolen und Glykolen, Lösungsmittel, gewebeweichmachende Hilfsstoffe, beispielsweise aus der Klasse der quaternären Ammoniumverbindungen oder der Tone, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in erfindungsgemäßen Mitteln bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% gewebeweichmachende Hilfsstoffe, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Soil-release-Wirkstoffe und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether.

Gegebenenfalls zusätzlich anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus *Humicola lanuginosa*, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus *Bacillus*-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus *Pseudomonas*-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus *Fusarium*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus *Rhizopus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus *Aspergillus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Die einsetzbare Amylase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl® und Termamyl® handelsüblich.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -

propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

Ferner kann ein erfindungsgemäßes Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren enthalten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Mittels enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Diese in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborat, das als Tetra- oder Mono-

hydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein derartiges pulverförmiges Mittel, insbesondere zur Verwendung als Feinwaschmittel, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 4 Gew.-% bis 24 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 65 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, und weder Bleichmittel noch Bleichaktivator.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nicht-ionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife und bis zu 30 Gew.-% , insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

Beispiele**Beispiel 1: Ergebnisse des Sekundärwaschtests**

Der oben beschriebene Sekundärwaschtest wurde unter Verwendung eines Waschmittels, bestehend aus 12 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 9 Gew.-% 3- bis 5-fach ethoxyliertem Fettalkohol, 2 Gew.-% Seife, 32 Gew.-% Zeolith Na-A, 10 Gew.-% Trinatriumcitrat, 12 Gew.-% Natriumcarbonat, 8 Gew.-% Natriumsulfat, 4 Gew.-% Dicarbonsäuregemisch Sokalan® DCS und 11 Gew.-% Wasser, durchgeführt. Es ergaben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Werte (Mittelwert aus 2 Bestimmungen) der Remissionsdifferenz (Delta REM) für verschiedene Cellulasen. Aus den ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Proteinkonzentrationen (in mg/l) wird deutlich, daß Celluzyme® die Bedingungen für die erste Komponente der Cellulase-Mischung bei weitem nicht erfüllt.

Tabelle 1: Remissionsdifferenz im Sekundärwaschtest

Cellulase	Delta REM	Proteinkonzentration
Celluzyme® 0.7T ^{a)}	5,0	4,5
N1-Cellulase ^{b)}	6,2	< 0,5
N4-Cellulase ^{c)}	5,0	< 0,5

- a) Handelsprodukt der Firma Novo Nordisk
- b) isoliert aus dem in der American Type Culture Collection unter der Nummer ATTC 21832 hinterlegten Bacillus-Stamm wie in der deutschen Offenlegungsschrift DE 2 247 832 beschrieben
- c) isoliert aus dem in der American Type Culture Collection unter der Nummer ATTC 21833 hinterlegten Bacillus-Stamm wie in der deutschen Offenlegungsschrift DE 2 247 832 beschrieben

Beispiel 2: Ergebnisse des Zellstoffabbautests

Der oben beschriebene Zellstoffabbautest wurde unter Einsatz verschiedener Cellulasen durchgeführt. Es ergaben sich die in Tabelle 2 angegebenen Werte (Mittelwerte aus jeweils 2

Bestimmungen) der Absorptionsdifferenz (Delta A). Man erkennt, daß beide Cellulasen die Kriterien für eine zweite Cellulase-Komponente gemäß der Erfindung erfüllen.

Tabelle 2: Absorptionsdifferenz im Zellstoffabbautest

Cellulase	Delta A
Celluzyme ^(R) 0.7T ^{a)}	0,236
Denimax ^(R) ultra ^{b)}	0,084

- a) Handelsprodukt der Firma Novo Nordisk
- b) Handelsprodukt der Firma Novo Nordisk

Patentansprüche

1. Waschmittel, die Tensid und eine Cellulase-Mischung enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente der Cellulase-Mischung bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten ergibt, und die zweite Komponente der Cellulase-Mischung bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente der Cellulase-Mischung bei einer Proteinkonzentration von 0,0001 mg pro Liter bis 0,6 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten ergibt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente der Cellulase-Mischung im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von 5,0 bis 10,0 Einheiten ergibt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente der Cellulase-Mischung bei einer Proteinkonzentration von höchstens 20 mg pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der ersten Komponente zur zweiten Komponente, jeweils bezogen auf Protein, 1:100 bis 1:10, insbesondere 1:60 bis 1:20 beträgt.
6. Waschverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Lösung eine Cellulase-Mischung, deren erste Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten ergibt, und deren zweite Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbautest von mindestens 0,075 ergibt, auf Textilien einwirken läßt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Lösung das Gewichtsverhältnis der genannten ersten Komponente zur genannten zweiten Komponente, jeweils bezogen auf Protein, 1:100 bis 1:10, insbesondere 1:60 bis 1:20 beträgt.

8. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7.
9. Testverfahren zum Auffinden von für den Einsatz in Waschmitteln geeigneten Cellulase-Mischungen, wobei man zur Ermittlung der ersten Komponente den Sekundärwaschtest durchführt und eine Cellulase auswählt, die bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten, insbesondere von 5,0 bis 10,0 Einheiten, ergibt, und zur Ermittlung der zweiten Komponente den Zellstoffabbauteil durchführt und eine Cellulase auswählt, die bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbauteil von mindestens 0,075 ergibt.
10. Verwendung von Cellulase-Mischungen, deren erste Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 1 U pro Liter und einer Proteinkonzentration von höchstens 3 mg pro Liter im Sekundärwaschtest eine Remissionserhöhung von mindestens 5 Einheiten ergibt, und deren zweite Komponente bei einer CMCase-Aktivität von 20 U pro Liter eine Absorptionserhöhung im Zellstoffabbauteil von mindestens 0,075 ergibt, zur Herstellung von Waschmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PCT/EP 96/01616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,95 02675 (NOVO NORDISK A/S ; THE PROCTER & GAMBLE CO. ; SCHÜLEIN MARTIN) 26 January 1995 cited in the application see page 6, line 1 - page 11, line 3 see page 15, line 29 - page 22, line 33 see page 39, line 1 - page 48, line 7 see claims ---	1,6-10
A	EP,A,0 220 016 (NOVO INDUSTRI A/S) 29 April 1987 cited in the application see claims ---	1,6,10
A	DE,A,21 48 278 (UNILEVER N.V.) 30 March 1972 cited in the application see claims ---	1,6,10
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 1996

Date of mailing of the international search report

06.08.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 96/01616

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,31 17 250 (NOVO INDUSTRI A/S) 1 April 1982 cited in the application see claims ---	1,6,10
A	DE,A,22 47 832 (RIKAGAKU KENKYUSHO) 5 April 1973 cited in the application see page 17 see page 23 see claims ---	1,9,10
A	EP,A,0 339 550 (KAO CORP.) 2 November 1989 see page 2, line 14 - line 45 see claims ---	1,10
A	EP,A,0 350 098 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 10 January 1990 see the whole document ---	9
A	EP,A,0 269 168 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 1 June 1988 see page 4, line 15; claim 45 see claims 1-5 ---	1,6,10
A	WO,A,93 12224 (KAO CORP.) 24 June 1993 see page 38 see claims 1,3 ---	1,10
A	WO,A,89 09259 (NOVO INDUSTRI A/S) 5 October 1989 see claims -----	1,6,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 96/01616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9502675	26-01-95	AU-B- 7069294	13-02-95
		BR-A- 9407066	12-03-96
		EP-A- 0708819	01-05-96
		FI-A- 960132	11-03-96

EP-A-0220016	29-04-87	DE-A- 3680985	26-09-91
		JP-B- 8013992	14-02-96
		JP-A- 62174298	31-07-87
		US-A- 4738682	19-04-88

DE-A-2148278	30-03-72	GB-A- 1368599	02-10-74
		BE-A- 773280	29-03-72
		FR-A,B 2108069	12-05-72
		NL-A- 7113227	04-04-72
		SE-B- 385227	14-06-76

DE-A-3117250	01-04-82	AT-B- 394574	11-05-92
		AT-B- 384442	10-11-87
		BE-A- 888632	29-10-81
		CH-A- 663511	31-12-87
		FR-A,B 2481712	06-11-81
		GB-A,B 2075028	11-11-81
		JP-C- 1443072	08-06-88
		JP-A- 57023699	06-02-82
		JP-B- 61016316	30-04-86
		NL-A- 8102123	16-11-81
		US-A- 4435307	06-03-84

DE-A-2247832	05-04-73	US-A- 3844890	29-10-74

EP-A-0339550	02-11-89	JP-A- 1273587	01-11-89
		DE-D- 68921784	27-04-95
		DE-T- 68921784	07-12-95
		ES-T- 2072872	01-08-95
		HK-A- 155095	06-10-95
		US-A- 5045464	03-09-91

EP-A-0350098	10-01-90	CA-A- 1320594	20-07-93
		JP-A- 2154698	14-06-90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 96/01616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0269168	01-06-88	AT-T- 122713 AU-B- 595401 AU-B- 8143387 DE-D- 3751304 DE-T- 3751304 FI-C- 91276 JP-A- 63199297	15-06-95 29-03-90 26-05-88 22-06-95 09-11-95 10-06-94 17-08-88
WO-A-9312224	24-06-93	JP-A- 7087971 JP-A- 7087972 EP-A- 0626009 US-A- 5439816	04-04-95 04-04-95 30-11-94 08-08-95
WO-A-8909259	05-10-89	DE-D- 68911131 DE-T- 68911131 EP-A- 0406314 JP-T- 3504080	13-01-94 31-03-94 09-01-91 12-09-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01616

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/386

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,95 02675 (NOVO NORDISK A/S ; THE PROCTER & GAMBLE CO. ; SCHÜLEIN MARTIN) 26.Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 3 siehe Seite 15, Zeile 29 - Seite 22, Zeile 33 siehe Seite 39, Zeile 1 - Seite 48, Zeile 7 siehe Ansprüche ---	1,6-10
A	EP,A,0 220 016 (NOVO INDUSTRI A/S) 29.April 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,6,10
	---	-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Juli 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

0 6. 08. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,21 48 278 (UNILEVER N.V.) 30.März 1972 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,6,10
A	DE,A,31 17 250 (NOVO INDUSTRI A/S) 1.April 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,6,10
A	DE,A,22 47 832 (RIKAGAKU KENKYUSHO) 5.April 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 17 siehe Seite 23 siehe Ansprüche ---	1,9,10
A	EP,A,0 339 550 (KAO CORP.) 2.November 1989 siehe Seite 2, Zeile 14 - Zeile 45 siehe Ansprüche ---	1,10
A	EP,A,0 350 098 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 10.Januar 1990 siehe das ganze Dokument ---	9
A	EP,A,0 269 168 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 1.Juni 1988 siehe Seite 4, Zeile 15; Anspruch 45 siehe Ansprüche 1-5 ---	1,6,10
A	WO,A,93 12224 (KAO CORP.) 24.Juni 1993 siehe Seite 38 siehe Ansprüche 1,3 ---	1,10
A	WO,A,89 09259 (NOVO INDUSTRI A/S) 5.Oktober 1989 siehe Ansprüche -----	1,6,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 96/01616

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9502675	26-01-95	AU-B-	7069294	13-02-95
		BR-A-	9407066	12-03-96
		EP-A-	0708819	01-05-96
		FI-A-	960132	11-03-96

EP-A-0220016	29-04-87	DE-A-	3680985	26-09-91
		JP-B-	8013992	14-02-96
		JP-A-	62174298	31-07-87
		US-A-	4738682	19-04-88

DE-A-2148278	30-03-72	GB-A-	1368599	02-10-74
		BE-A-	773280	29-03-72
		FR-A,B	2108069	12-05-72
		NL-A-	7113227	04-04-72
		SE-B-	385227	14-06-76

DE-A-3117250	01-04-82	AT-B-	394574	11-05-92
		AT-B-	384442	10-11-87
		BE-A-	888632	29-10-81
		CH-A-	663511	31-12-87
		FR-A,B	2481712	06-11-81
		GB-A,B	2075028	11-11-81
		JP-C-	1443072	08-06-88
		JP-A-	57023699	06-02-82
		JP-B-	61016316	30-04-86
		NL-A-	8102123	16-11-81
		US-A-	4435307	06-03-84

DE-A-2247832	05-04-73	US-A-	3844890	29-10-74

EP-A-0339550	02-11-89	JP-A-	1273587	01-11-89
		DE-D-	68921784	27-04-95
		DE-T-	68921784	07-12-95
		ES-T-	2072872	01-08-95
		HK-A-	155095	06-10-95
		US-A-	5045464	03-09-91

EP-A-0350098	10-01-90	CA-A-	1320594	20-07-93
		JP-A-	2154698	14-06-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01616

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0269168	01-06-88	AT-T- 122713	15-06-95
		AU-B- 595401	29-03-90
		AU-B- 8143387	26-05-88
		DE-D- 3751304	22-06-95
		DE-T- 3751304	09-11-95
		FI-C- 91276	10-06-94
		JP-A- 63199297	17-08-88

WO-A-9312224	24-06-93	JP-A- 7087971	04-04-95
		JP-A- 7087972	04-04-95
		EP-A- 0626009	30-11-94
		US-A- 5439816	08-08-95

WO-A-8909259	05-10-89	DE-D- 68911131	13-01-94
		DE-T- 68911131	31-03-94
		EP-A- 0406314	09-01-91
		JP-T- 3504080	12-09-91
